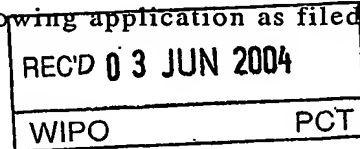


29. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.



出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 9 5 3 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 3 9 5 3 0]

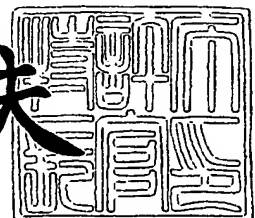
出 願 人 日 本 製 紙 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 5098
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 藤本 貴之
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 吉田 義雄
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 登坂 昌也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社 商品研究
 所内
 【氏名】 鈴木 由生
【特許出願人】
 【識別番号】 000183484
 【住所又は居所】 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号
 【氏名又は名称】 日本製紙株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100074572
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河澄 和夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100126169
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小田 淳子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012553
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9704982

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

透気性を有する支持体上に、インク受理層とキャストコート法によって設けられたインク発色層を順次設けてなるインクジェット記録媒体において、前記インク発色層がコロイダルシリカと水溶性樹脂を固形分換算で90重量%以上含有し、前記コロイダルシリカは一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～2.5であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項2】

前記インク発色層をゲル化キャストコート法によって設けたことを特徴とする請求項1に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項3】

前記コロイダルシリカは一次粒子径が10～40nmであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項4】

前記インク発色層のコロイダルシリカと水溶性樹脂の固形分重量比がコロイダルシリカ／水溶性樹脂＝100／3～100／50であること特徴とした請求項1～3に記載されたインクジェット記録媒体。

【請求項5】

前記水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いたことを特徴とする請求項1～4に記載されたインクジェット記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット記録媒体

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録媒体に関し、特に染料インク・顔料インク共に高い印字適性を有するとともに、銀塩写真並の高光沢感が有することを特徴とするインクジェット用記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

塗工紙タイプのインクジェット用記録媒体には、インクを塗工層中の多孔質顔料に吸収させるタイプ（いわゆる吸収型）と、溶媒により塗工層中の樹脂が膨潤することでインクを定着するタイプ（いわゆる膨潤型）に大別される。このうち、銀塩写真に匹敵する画像を再現する目的で用いられるインクジェット用高品質媒体では、画質再現のためにインクの吐出量が多くなるため、吸収型を用いることが主流となっている。吸収型のインクジェット用記録媒体では、紙等の支持体表面にシリカ、アルミナなどの多孔質の顔料と結着剤を含有するインク受理層を設けた構成になっていて、このインク受理層にインクの液滴が定着するようになっている。そして、近年のインクジェットプリンターの目覚ましい進歩や、デジタルカメラの著しい普及により、インクジェット用記録媒体に要求される品質も年々高くなってきている。特に、従来の銀塩写真に匹敵する光沢を有するインクジェット用記録媒体においては、品質要求が厳しく、技術開発が活発に行われている。

【0003】

上記した光沢を有するインクジェット用記録媒体は、製造コストの点からキャストコーターを用いるキャストコート法で製造するのが一般的である（例えば特許文献1～3）。キャストコート法は、顔料と結着剤とを主成分とする塗工液を基紙上に塗工して塗工層を設け、塗工層をキャストドラムを用いて光沢仕上げする方法であり、この光沢塗工層が上記インク受理層となる。キャストコート法としては、（1）塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着して乾燥するウェットキャスト法（直接法）、（2）湿潤状態の塗工層を一旦乾燥あるいは半乾燥した後に再湿潤液により膨潤可塑化させ、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するリウェットキャスト法（再湿潤法）、（3）湿潤状態の塗工層を凝固処理によりゲル状態にして、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するゲル化キャスト法（凝固法）、の3種類が一般に知られている。各方法の原理は、湿潤状態の塗工層を鏡面仕上げの面に押し当てて、塗工層表面に光沢を付与するという点では同一である。（例えば非特許文献1参照）

また、塗工層に高い光沢度を付与するためには、塗工層中の顔料の粒径は小さい法が有利である。このため、光沢を発現する層に顔料として粒子径の小さなコロイダルシリカを含有するインクジェット記録媒体が開示されている。（例えば例えば特許文献4、特許文献5）

一方、インクジェット記録に用いられるインクは、通常直接染料や酸性染料などを用いた水性インクであるため乾燥性が悪いという欠点がある。また近年では、水性インクと比べ、より発色が鮮明で、画像保存性に優れる顔料インクを用いたインクジェットプリンタも発売され、今後のインクジェット方式の主流となると考えられている。近年、インクジェット記録用のインクとして染料、顔料がともに使用されており、これに対応するために染料インクと顔料インクにともに適合した記録媒体が要求されている。そこで、インク受理層中に無機微粒子と塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体とからなる接着剤とを含み、染料インクと顔料インクの記録適性をともに付与した技術も開示されている（例えば特許文献6参照）。

【0004】

【特許文献1】特開平6-305237号公報

【特許文献2】特開平9-156210号公報

【特許文献3】特開平11-48604号公報

【特許文献4】特開2000-108506号公報

【特許文献5】特開2000-62314号公報

【特許文献6】特開2001-270238号公報

【非特許文献1】紙パルプ技術協会編・「紙パルプ製造技術シリーズ(8) コーティング」第9章「キャストコート紙」 1993年8月17日発行

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献1～3記載の技術の場合、染料インクを用いた記録適性を改善しているものの、顔料インクによる記録適性が不充分である。また、特許文献4や特許文献5に記載されているインクジェット記録シートは、染料インクを用いたインクジェットプリンターでは発色性およびインク吸収性は良好であるが、インク中に粒子径50nm～150nmの色材粒子を含む顔料インクを用いたインクジェットプリンターで印字した場合には、インク粒子のインク発色層への投锚性が劣るため、画像部を手で触れた場合、画像が欠落したり、白紙部を汚すなどの欠点があった。また、上記特許文献6記載の技術の場合、印字特性、特に印字濃度やインク吸収性については未だ両立できるものではない。

【0006】

従って、本発明の目的は、染料インク用、顔料インク用共にインクジェット記録特性が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感を有する、インクジェット記録用媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、原紙上にインク受理層を設けた後、特定のコロイダルシリカと水溶性樹脂を主とするインク発色層を、キャストコート法で設けることにより、染料および顔料インクを用いたインクジェット記録特性が良好であるとともに、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録媒体を得られることを見出した。

【0008】

従って、上記の目的は以下の発明によって達成された。
本発明は、透気性を有する支持体上に、インク受理層を設けた上に、キャストコート法によって、インク発色層を設けたインクジェット記録媒体において、前記インク発色層がコロイダルシリカと水溶性樹脂を固形分換算で90%以上含有し、前記コロイダルシリカは一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～2.5であることを特徴とするインクジェット記録媒体である。

【0009】

また、本発明においてはインク発色層をゲル化キャストコート法によって設けることが好ましい。前記コロイダルシリカの一次粒子径が10～40nmであることが好ましい。さらに、前記インク発色層のコロイダルシリカと水溶性樹脂の固形分重量比がコロイダルシリカ/水溶性樹脂=100/3～100/50であることが好ましく、さらに前記インク発色層の水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明のインクジェット記録媒体は染料インク・顔料インクのいずれを用いても優れた画像品質を得ることができ、特に画像の発色性、インク吸収性能が高く、銀塩写真並の高光沢感を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(支持体)

本発明で使用されるの支持体としては透気性を有すれば、いずれのものを使用することができるが、好ましくは紙(塗工紙、未塗工紙等)を用いる。前記紙の原料パルプとして、化学パルプ(針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパ

ルプ等)、機械パルプ(グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等)、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。また、前記紙のpHは、酸性、中性、アルカリ性のいずれでもよい。また、紙中に填料を含有させると、紙の不透明度が向上する傾向があるため、填料を含有させることが好ましく、填料としては、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、合成樹脂填料等の公知の填料を使用することができる。

【0012】

(インク受理層)

本発明においては、インク発色層だけではインク吸収性が乏しく、インクジェット記録媒体として必要なインク吸収を得ることはできない。そのため、吸収容量の大きいインク受理層が必須となる。インク受理層は、インクまたはインク溶媒を吸収することを目的とする層であり、顔料と結着剤を主成分とする層とする。インク受理層の顔料としてはシリカ・アルミナ・炭酸カルシウム・焼成クレーなど、インク受理層に用いられる顔料として公知のものを単独または混合して用いることができる。また結着剤としては、ポリビニルアルコールや澱粉等の水溶性樹脂やEVA・SBRなどのエマルジョン樹脂等、インク受理層に用いられる結着剤として公知のものを使用することができる。また、インク受理層にはサイズ剤・インク定着剤・界面活性剤・染料など公知の助剤を必要に応じて適宜添加してもよい。本発明においては、インク発色層の透明性が高く、また塗工速度を増速し生産性を上げるにはインク発色層の塗布量を下げる必要があるため、インク受理層はそれ単体でもある程度のインクジェット適性(具体的にはインク乾燥速度が速いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと)があることが望ましい。

本発明においては、インク吸収を得るという点で、インク受理層中の顔料全体の平均吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上であることが好ましい。また、顔料/結着剤の固形分重量比が $100/3\sim 100/50$ であることが好ましい。顔料/結着剤の固形分重量比がこの範囲内にあると、インク吸収性と塗膜強度の両方を満足できるインク受理層となる。なお、上記のインク受理層は多層であっても1層であってもよい。

【0013】

(インク発色層)

本発明においては、インクの発色性を高めるためにインク発色層の透明性を高めることが必要である。このため、インク発色層はコロイダルシリカと水溶性樹脂を主成分とする。本発明においてはインク発色層中にコロイダルシリカと水溶性樹脂との合計が固形分重量比で90%以上となることが必要であり、95%以上であることが好ましい。また、インク発色層がコロイダルシリカおよび水溶性樹脂のみからなってもよい。

【0014】

インク発色層にシリカ・アルミナ・炭酸カルシウム・焼成クレーなどの一般に比較的粒径が大きい粉状の粒子(平均粒子径が数 μm 程度)を含有すると、インク発色層の透明性が損なわれ、記録像の鮮明性が損なわれる。これらの理由から、本発明ではインク発色層に比較的粒径が小さい(平均粒子径が数 $10\sim 100\text{ nm}$)コロイダルシリカを顔料として含有する。コロイダルシリカを用いることでインク発色層に高い透明性を持たせることができるほか、インク発色層に高い光沢性を持たせることができる。

【0015】

(インク発色層のコロイダルシリカ)

また、本発明においては、前記コロイダルシリカの一次粒子径に対する二次粒子径の比を $1.5\sim 2.5$ とする。これは、上記比が 1.5 未満であるとインク発色層の透明性は高まるが、空隙が少ないためにインク吸収性が悪くなり、 2.5 を超えると空隙の増加によってインク吸収性は良化するが、不透明性が高まり発色性が悪くなるからである。コロイダルシリカの一次粒子径および二次粒子径はBET法や動的光散乱法等で測定できる。なお、本発明におけるコロイダルシリカは、通常その分散状態を顕微鏡で観察すると、球状の単一コロイダルシリカ(一次粒子)が $2\sim 3$ 個連なったものが多数観察される。これを便宜上、ピーナツ状と表す。この一次粒子連結個数を平均した値は、上記比にほぼ対応

する。そして、本発明におけるコロイダルシリカは、鎖状（パールネックレス状ともいう）のコロイダルシリカ（顕微鏡観察すると、球状の単一コロイダルシリカが少なくとも5個以上、通常は10個以上連なるもの、上記比も5以上となる）を主とするものは含まない。ここでいう含まない、とは、顕微鏡観察した際に、鎖状のコロイダルシリカが全く観察されないことをいうのでなく、マクロ的な物性である一次粒子径に対する二次粒子径の比を測定した値が2.5を超えない（通常は5以上）ことをいう。

【0016】

本発明に使用するコロイダルシリカは、アルコキシシランを原料としてゾルゲル法により合成し、合成条件によって一次粒子径（BET法粒子径）や二次粒子径（動的光散乱法粒子径）をコントロールするようにすることが好ましい。このようなコロイダルシリカとしては、扶桑化学工業社製の商品名クォートロンを挙げることができる。

なお、本発明のコロイダルシリカとしては1次粒子が凝集した凝集体を機械的手段（但し、乾式粉碎を除く）により平均粒子直径数10nm～数100nm程度の2次粒子となるように細分化したコロイド粒子は含まない。

【0017】

また、本発明においてコロイダルシリカの平均一次粒子径が13nmより小さい場合には透明性は高いが、粒子間の空隙が損なわれインクの吸収性が低下する傾向にある。一方、前記コロイダルシリカの平均一次粒子径が40nmより大きい場合には粒子間の空隙は良好となるが、不透明性が増大してくるため、インクジェット記録した際の発色性が低下する傾向にあり、特にインク中に粒子径が50nm～150nmの粒子を含有する顔料インクを用いたインクジェットプリンターで印字した場合にはインク発色性の低下が大きくなる。

【0018】

さらに、インク発色層の透明性、インクジェット記録した際のインク発色性および光沢感を損なわない範囲で、インク発色層の顔料として上述した範囲に含まれないコロイダルシリカ、およびシリカ・アルミナ・炭酸カルシウム・焼成クレー等の粉状粒子を配合することも可能である。なおインク発色層の高い透明性を維持させるため、これらの補助的な顔料はインク発色層の顔料中固形分で10%以下であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。

【0019】

（インク発色層の結着剤）

本発明のインク発色層は透明性の高さを求めるため、水溶性樹脂を結着剤として主に用い、これを少なくとも一種以上含有する。水溶性樹脂としては水に溶解する樹脂であれば公知のものを使用することができるが、例えば、ポリビニルアルコールおよびその変性物、ポリビニルピロリドンおよびその変性物、酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タンパクを挙げることができ、特に限定されない。なかでも、透明性が良好であることから部分鹸化または完全鹸化のポリビニルアルコール類を使用することが好ましい。本発明においては、さらにインクジェット記録した際のインク吸収性、発色性および光沢感を損なわない範囲でほかの水系の結着剤を配合することが可能である。水溶性樹脂以外の水系の結着剤としては例えば、ウレタン樹脂エマルジョン由来のウレタン樹脂、スチレン-アクリル樹脂およびその誘導体、スチレン-ブタジエン樹脂ラテックス、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、尿素樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョンおよびこれらの誘導体等が挙げられる。

【0020】

本発明においては、インク発色層中の水溶性樹脂（なお、水溶性樹脂以外の結着剤を含有する場合は水溶性樹脂と水溶性樹脂以外の結着剤との合計）の添加量としてはインク発色層の顔料100部に対して3部から50部が好ましく、5部から30部がより好ましい。顔料に対する結着剤の量が多い場合は光沢感が高まるもののインク吸収性が悪化する傾

向があり、少ない場合は光沢感が得づらく、また強度が出にくいために生産性が悪化する傾向がある。なお、インク発色層に高い透明性を維持させるため、水溶性樹脂以外の結着剤の含有量はできるだけ少ないことが望ましく、このため、水溶性樹脂以外の結着剤はインク発色層の結着剤中、固形分で10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることがより好ましい。

【0021】

(凝固液)

本発明においてインク発色層はキャスト法で形成される。前述したようにキャストコート法にはウェット法、リウェット法、ゲル化法がある。このうち、リウェット法は一旦乾燥した塗工層を再湿潤液で湿潤させる方法であるが、他の2つの方法に比べて鏡面ドラムに圧着される時点での塗工層の可塑化の程度が小さく、鏡面ドラム表面を写し取ることが難しいため、表面の微細な凹凸が多くなり銀塩写真並の光沢感が得にくい。また、ウェットキャストコート法は鏡面ドラムに圧着される時点での塗工層の含水量が多く、乾燥に負荷がかかる。このため塗工層、即ちインク発色層に高い光沢感を付与するためには、ゲル化キャストコート法が最も望ましい。ゲル化キャストコート法では鏡面ドラムに圧着する前に凝固液を用い、インク発色層の水溶性樹脂をゲル化(凝固)させることで、生産性を落とすことなく、少量の塗工量で良好な面を写し取ることができる。

【0022】

例えば、インク発色層の水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いた場合にはポリビニルアルコールを凝固させる作用を持つ化合物を含有する水溶液であればいずれのものも使用することができるが、特に、ホウ酸とホウ酸塩とを含有する処理液が好ましい。混合して用いることにより、インク発色層を適度な固さに凝固させることが容易となる。その他の凝固の組み合わせには、水溶性樹脂としてカゼイン等のタンパク質を用い、蟻酸カルシウム等で塩析させることで凝固させる方法などがあり、公知の組み合わせを適宜選択して用いることができる。このような凝固の組み合わせを単独で用いることによりインク発色層を形成することも、また、複数の凝固の組み合わせを同時に用いてインク発色層を形成することも可能である。

【0023】

(剥離剤・助剤)

インク発色層または、上記凝固液中には必要に応じて剥離剤を添加することができる。添加する剥離剤の融点は90～150℃であることが好ましく、特に95～120℃であることが好ましい。上記の範囲においては剥離剤の融点が鏡面仕上げの金属表面温度がほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最大限に発揮される。剥離剤は上記特性を有していれば特に限定されるものではない。特に好ましい剥離剤としてはポリエチレン系のワックスエマルジョンが挙げられる。

【0024】

本発明においては、インク発色層または処理液(再湿潤液、凝固液等)には、必要に応じて顔料分散剤、保水剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、着色剤、耐水化剤、湿潤剤、蛍光染料、紫外線吸収剤、カチオン性高分子電解質等を適宜添加することができる。しかしながら、高い透明性を維持させるため、水不溶性樹脂および水不溶性成分はできるだけ少ないことが望ましい。

【0025】

本発明において、インク受理層やインク発色層は、各層用の塗工液を公知のコーターで塗布後、乾燥して設けることができる。塗布する方法としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キスコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコート等の公知の塗工機を用いた塗工する方法の中から適宜選択して使用することができる。再湿潤液や凝固液を塗布する方法としてはロール、スプレー、カーテン方式等が挙げられるが、特に限定されない。なお、インク受理層を設けた面の反対側にさらにインク吸収性、筆記性、プリンタ

一印字適性他各種機能を有するバックコート層を上記の手段で設けることができる。

【0026】

インク受理層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で任意に調整することができるが、記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $3 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましい範囲は $10 \text{ g/m}^2 \sim 25 \text{ g/m}^2$ である。 30 g/m^2 を超えると、鏡面ドラムからの剥離性が低下し塗工層が鏡面ドラムに付着するなどの問題を生じる。本発明において、インク受理層の塗工量を多く必要とする場合には、インク受理層用の塗工液を複数回塗付しインク受理層を多層にすることも可能である。インク受理層が多層構成の場合は各層の総和が、支持体上に片面当たり固形分換算で $3 \sim 30 \text{ g/m}^2$ となることが望ましい。

【0027】

インク発色層の塗工量は、インク受容層の表面を覆い、かつ十分な光沢が得られる範囲で任意に調整することができるが、光沢性とインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。さらに好ましい範囲は $5 \text{ g/m}^2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ である。 20 g/m^2 を超えると、鏡面ドラムでの乾燥が不十分で、ドラム表面に塗工層が付着するなどの問題を生じるほか、インク受理層のインク吸収能力を生かすことができない。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例によってさらに詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、特に断らない限り、以下に記載する「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0029】

実施例 1

叩解度 285 ml の広葉樹晒クラフトパルプ (L-BKP) 100 部からなるパルプスラリーにタルク 10 重量部、硫酸アルミニウム 1.0 重量部、合成サイズ剤 0.1 重量部、歩留向上剤 0.02 重量部を添加した支持体を抄紙機で抄紙するに際し、デンプンを両面に片面当たり固形分で 2.5 g/m^2 となるように塗布して、坪量 170 g/m^2 の原紙を得た。この原紙に塗工液 A をブレードコーターで片面に塗工量が 12 g/m^2 となるように塗工して 140°C で送風乾燥した。次いでさらに塗工液 A を塗工した面にロールコーターで塗工液 B を 8 g/m^2 塗工し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、凝固液 C を用いて、凝固させ、次いでプレスロールを介して加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、 170 g/m^2 のインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0030】

塗工液 A：顔料として、合成シリカ (ファインシール X-37：株式会社トクヤマ社製の商品名) 100 部にラテックス (LX438C：住友化学工業株式会社製の商品名) 5 部およびポリビニルアルコール (PVA117：株式会社クラレ社製の商品名) 24 部、サイズ剤 (ポリマロン 360：荒川化学工業株式会社製の商品名) 5 部配合して濃度 20% の水性塗工液を調製した。

【0031】

塗工液 B：顔料として、平均一次粒子径が 23 nm のコロイダルシリカ (PL2：扶桑化学工業社製の商品名) 100 部、バインダーとして重合度 2400 のポリビニルアルコール (クラレ 224：クラレ株式会社製の商品名) を 10 部配合して濃度 18% の塗工液を調製した。

【0032】

凝固液 C：ホウ砂/ホウ酸の配合比が 1：4 で、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ および H_3BO_3 換算で濃度を 4% とし、離型剤 (FL-48C：東邦化学工業社製の商品名) 0.2% を配合して凝固液を調製した。

【0033】

実施例 2

実施例 1 においてコロイダルシリカを平均一次粒子径が 14 nm のコロイダルシリカ (PL1: 扶桑化学工業社製の商品名) にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0034】

実施例 3

実施例 1 においてコロイダルシリカを平均一次粒子径が 30 nm のコロイダルシリカ (PL3: 扶桑化学工業社製の商品名) にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0035】

実施例 4

実施例 1 においてコロイダルシリカを平均一次粒子径が 70 nm のコロイダルシリカ (PL7: 扶桑化学工業社製の商品名) 100 部にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0036】

実施例 5

インク受理層として塗工液 A を 18 g/m^2 となるように塗工したほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0037】

実施例 6

インク発色層として塗工液 F を用いたほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 D: 顔料として平均一次粒子径が 20 nm のコロイダルシリカ (PL2) を 100 部、バインダーとして重合度 2400 のポリビニルアルコール (クラレ 224) を 30 部配合して濃度 18% の塗工液を調製した。

【0038】

実施例 7

インク発色層として塗工液 I を用いたほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 E: 顔料として平均粒子径 20 nm のコロイダルシリカ (PL2) 100 部、バインダーとして重合度 2400 のポリビニルアルコール (クラレ 224) を 60 部配合して濃度 18% の塗工液を調製した。

【0039】

実施例 8

インク発色層として塗工液 G、凝固液として凝固液 H を用いたほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 G: 顔料として、平均一次粒子径が 23 nm のコロイダルシリカ (PL2) 100 部、バインダーとしてカゼインを 10 部配合して濃度 18% の塗工液を調製した。

凝固液 H: 蟻酸アンモニウムを濃度 10% とし、離型剤 (FL-48C) 0.2% を配合して凝固液を調製した。

【0040】

比較例 1

インク受容層を設けないほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0041】

比較例 2

インク発色層として塗工液 J を用いたほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 J: 顔料として合成シリカ (ファインシール X-37) 100 部、バインダーと

して重合度 2400 のポリビニルアルコール（クラレ 224）を 10 部配合して濃度 18 % の塗工液を調製した。

【0042】

比較例 3

インク発色層として塗工液 M を用いたほかは、実施例 1 と全く同じ方法でインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

塗工液 M: 顔料として平均粒子径 20 nm のコロイダルシリカ（PL2）100 部、バインダーとして重合度 2400 のポリビニルアルコール（クラレ 224）を 10 部、水不溶性のウレタンエマルジョン（UD100N: 三井化学株式会社製の商品名）を 30 部配合して濃度 18 % の塗工液を調製した。

【0043】

比較例 4

実施例 1 において塗工液 B のコロイダルシリカを一次粒子径 12 nm の鎖状のコロイダルシリカ（ST-UP: 日産化学工業社製の商品名）にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0044】

比較例 5

実施例 1 において塗工液 B のコロイダルシリカを一次粒子径 22 nm の鎖状のコロイダルシリカ（PS-M: 日産化学工業社製の商品名）にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0045】

比較例 6

実施例 1 において塗工液 B のコロイダルシリカを一次粒子径 23 nm の房状のコロイダルシリカ（HS-M-20: 日産化学工業社製の商品名）にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0046】

比較例 7

実施例 1 において塗工液 B のコロイダルシリカを一次粒子径 78 nm の房状のコロイダルシリカ（HS-ZL: 日産化学工業社製の商品名）にした以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0047】

比較例 8

実施例 1 において、塗工液 B のコロイダルシリカを平均一次粒子径 15 nm で、連結していないコロイダルシリカ（スノーテックス ST-30: 日産化学工業社製の商品名）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用キャストコート紙を得た。

【0048】

実施例 1～6、比較例 1～8 で得られたインクジェット記録用紙のキャスト塗工操作性、光沢感およびインクジェット記録試験は以下の方法で行った。結果は表 1 にまとめた通りである。

【0049】

(1) 光沢感

キャストコート紙表面の光沢感を目視で評価した。

- 透明感の高い光沢感のもの
- △ 曇ったような光沢感のもの
- × 光沢感が低いまたは塗工ムラがあるもの

【0050】

(2) インクジェット記録試験

記録試験は染料インクを用いたインクジェットプリンター（PM-970C: エプソン株式会社製の商品名）および顔料インクを用いたインクジェットプリンター（PM-4000PX: エプソン株式会社製の商品名）を用いて所定のパターンを記録し、下記の基準

によって評価した。

a、インク吸収性（ブリーディング）

赤と緑の混色べた部の境界で滲みを目視で評価した。

○ 色の境界部が明瞭に分かれているもの

△ 色の境界部で、若干滲みがあるもの

× 色の境界部で、滲みが大きいもの

b、鮮やかさ

記録画像部の鮮やかさを目視で評価した。

○ 鮮やか

△ 若干鮮やかさが劣る

× 鮮やかに見えない

【0051】

(3) コロイダルシリカの粒径測定

一次粒子径は窒素吸着法により比表面積を求め、下記の式から計算により求めた。

$$\text{比表面積} = 4\pi r^2 / ((4\pi r^3/3) * 2.2)$$

2.2: シリカの真比重

r : 粒子径 nm

二次粒子径はコールターN4計（コールター社製の商品名）で測定し、粒子径は数平均値を用いた。

【0052】

表1から明らかなように、実施例1から5の本発明のインクジェット記録用紙では、光沢感、印字適性全てにおいて高い評価を得られた。1次粒子径の大きいコロイダルシリカを用いた実施例4では、染料インクでの鮮やかさが若干劣った。また結着材としてPVAの量を増やした実施例6および7では、インクの吸収性が悪化する傾向にあった。結着剤としてPVAの代わりにカゼインを使用した実施例8では、インクの発色性がやや低下した。

一方、アンダー層を設けない比較例1では、インクの吸収性に難があり、インクジェット印字適性が得られなかった。インク発色層の顔料に通常のシリカを用いた比較例2では、吸収性には優れていたものの、インクジェット記録の鮮やかなものを得られなかったほか、光沢感も実施例のものには及ばなかった。水不溶性樹脂を使用した比較例3では、インク吸収性およびインク発色性が大幅に低下した。鎖状コロイダルシリカを私用した比較例4、5、および房状のコロイダルシリカを使用した比較例6、7では、吸収性には優れていたがインク発色性が低下した。会合していない球状コロイダルシリカを用いた比較例8では、インクの吸収性が低下した。

【0053】

【表 1】

表 1	コロイダルシリカ			顔料／バインダー 配合量（部）	アソダー層 の有無	光 沢 感	インク 吸収性		鮮やか かさ	
	銘柄	粒子径 nm	粒子径の 比	シリカ／PVA			染料	顔料	染料	顔料
		1次／2次	2次／1次 ※1							
実施例 1	PL2	23/51	2.2	100/10	有	○	○	○	○	○
実施例 2	PL1	14/33	2.3	100/10	有	○	○	○	○	○
実施例 3	PL3	35/70	2	100/10	有	○	○	○	○	○
実施例 4	PL7	70/120	1.7	100/10	有	○	○	○	△	○
実施例 5	PL2	23/51	2.2	100/10	有(18g)	○	○	○	○	○
実施例 6	PL2	23/51	2.2	100/30	有	○	○	○	○	○
実施例 7	PL2	23/51	2.2	100/60	有	○	△	△	○	○
実施例 8	PL2	23/51	2.2	100／0 ＋カゼイン 10	有	○	○	○	△	△
比較例 1	PL2	23/51	2.2	100/10	無	○	×	×	※2	※2
比較例 2	X37 ※3	—	—	100/10	有	△	○	○	×	△
比較例 3	PL2	23/51	2.2	100/10 ＋ウレタン 30	有	○	△	△	×	△
比較例 4	ST - UP	12/鎖状	—	100/10	有	○	○	○	×	△
比較例 5	PS - MO	22/鎖状	—	100/10	有	○	○	○	×	×
比較例 6	HS-M -20	23/房状	—	100/10	有	○	○	○	×	△
比較例 7	HS-ZL	28/房状	—	100/10	有	○	○	○	×	×
比較例 8	ST - 30	15/球状	—	100/10	有	○	×	△	○	○

※1: 2次粒子径を1次粒子径で割ったものを平均連結個数とする。

※2: インクの吸収性が激しく劣るため、インクの発色を評価できなかった。

※3: ファインシール X37 は通常の粒状シリカ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 染料インク及び顔料インクでのインクジェット記録特性が良好であると共に、銀塩写真並の光沢感を有するインクジェット記録用媒体を提供する。

【解決手段】 透気性を有する支持体上に、インク受理層を設けた上に、キャストコート法によって、インク発色層を設けたインクジェット記録媒体において、前記インク発色層がコロイダルシリカと水溶性樹脂を固形分換算で90%以上含有し、前記コロイダルシリカは一次粒子径に対する二次粒子径の比が1.5～2.5である。前記インク発色層をゲル化キャストコート法によって設けることが好ましく、前記コロイダルシリカは一次粒子径が10～40nmであることがなお好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-339530
受付番号	50301615779
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年10月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 9月30日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183484]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1993年 4月 7日
名称変更
東京都北区王子1丁目4番1号
日本製紙株式会社